

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
	)	
Yoshiki HIRANO et al.	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
	)	
Filed: September 10, 2003	)	Confirmation No.: Unassigned
	)	
For: ION ATTACHMENT MASS	)	
SPECTROMETRY METHOD	)	
	)	

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-264551

Filed: 10 September 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: September 10, 2003

By: William C. Rowland  
William C. Rowland  
Registration No. 30,888

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

DATE OF APPLICATION : September 10, 2002  
APPLICATION NO. : 2002-264551  
APPLICANT (S) : ANELVA Corporation

Dated this 13 day of June 2003

Shinichiro Ota  
Commissioner,  
Patent Office

Certificate No. 2003-3046472

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月10日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-264551

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-264551 ]

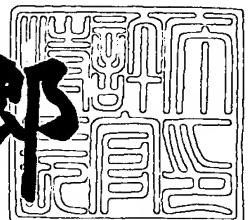
出 願 人  
Applicant(s):

アネルバ株式会社

2003年 6月13日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046472

【書類名】 特許願

【整理番号】 TA2002032

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/62  
H01J 49/10

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 平野 芳樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号 アネルバ株式会社内

    【氏名】 塩川 善郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000227294

    【住所又は居所】 東京都府中市四谷5丁目8番1号

    【氏名又は名称】 アネルバ株式会社

    【代表者】 今村 有孝

【代理人】

    【識別番号】 100094020

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 田宮 寛祉

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007766

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9104569

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン付着質量分析方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属イオン発生領域で発生させた正電荷の金属イオンを付着領域で被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを生成し、その後、質量分析領域で前記付着イオンの質量分析を行う方法において、

前記付着領域の圧力を前記付着領域での前記金属イオンと前記付着イオンの自由飛行を可能にする圧力範囲に含まれるように設定し、前記付着領域に前記金属イオンの移動を減速させる静電界を形成し、前記被測定ガスのみを前記付着領域に導入するようにしたことを特徴とするイオン付着質量分析方法。

【請求項 2】 前記付着領域の圧力に係る前記圧力範囲の上限値は  $10\text{ Pa}$  であることを特徴とする請求項 1 記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 3】 前記付着領域で移動する前記金属イオンは  $1\text{ eV}$  を超えない並進エネルギーを有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 4】 前記金属イオン発生領域と前記付着領域の間に隔壁を設け、前記金属イオン発生領域の圧力を前記付着領域の圧力よりも低くすることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 5】 前記金属イオン付着領域と前記質量分析領域を真空環境として共通にすることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 6】 前記付着領域でのイオン移動路は曲線路として形成されることを特徴とする請求項 5 記載のイオン付着質量分析方法。

【請求項 7】 前記の金属イオン発生領域、付着領域、質量分析領域のすべてを共通の 1 台の真空ポンプで排気することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のイオン付着質量分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はイオン付着質量分析方法に関し、特に、被測定ガスの濃度を正確な測定できる定量分析用のイオン付着質量分析方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

イオン付着質量分析方法（IAMS；Ion Attachment Mass Spectrometer）は、被測定ガスの分子を解離（フラグメント）させることなくイオン化し、当該分子イオンを質量分析領域に移動させてその質量分析を行う方法である。イオン付着質量分析方法を実施する装置については、従来、いくつかの特許文献 1～6 あるいは非特許文献 1～5 で提案されている。

【 0 0 0 3 】

図 6 を参照して従来のイオン付着質量分析方法を実施する装置の一般的な基本構成を説明する。図 6 で、1 は金属イオン発生領域、2 は付着領域、3 は質量分析領域である。付着領域 2 と質量分析領域 3 の間に差動排気領域 4 が設けられる。金属イオン発生領域 1 にはエミッタ 1 1 とリペラ 1 2 が配置されている。さらに、2 1 は被測定ガスの導入機構、2 2 は調整ガスの導入機構である。被測定ガスと調整ガスは付着領域 2 に導入される。付着領域 2 と差動排気領域 4 の間と差動排気領域 4 と真空分析領域 3 の間には、それぞれ、中央に孔 2 3 a、4 1 a を有した隔壁 2 3、4 1 が設けられている。付着領域を形成する容器部分には真空ポンプ 2 4 と圧力計 2 5 が付設されている。質量分析領域を形成する容器部分には質量分析計 3 1 と、真空ポンプ 3 2 が設けられる。さらに差動排気領域 4 には専用の真空ポンプ 4 2 が付設されている。

【 0 0 0 4 】

上記の従来のイオン付着質量分析装置において、金属イオン発生領域 1、付着領域 2、質量分析領域 3、および差動排気領域 4 は、すべて大気圧以下の減圧雰囲気となっている。金属イオン発生領域 1 では、アルカリ金属の酸化物であるエミッタ 1 1 が加熱され、 $Li^+$ などの正電荷の金属イオンが発生している。金属イオンはリペラ 1 2 の反発力などによって金属イオン発生領域 1 から付着領域 2 に輸送される。

【 0 0 0 5 】

付着領域 2 には被測定ガスが導入されている。この付着領域 2 において、被測定ガスの分子の電荷の片寄りのある場所に金属イオンが緩やかに付着する。金属イオンが付着した分子は全体として正電荷を持つイオンとなって、付着イオンが生成される。付着が行われた時に余分となるエネルギー、すなわち余剰エネルギーは非常に小さいため、解離は発生しない。

## 【 0 0 0 6 】

しかし、分子から金属イオンを再び脱離しないように付着イオンを安定化させるために、雰囲気ガスとの衝突により余剰エネルギーを取り除く必要がある。余剰エネルギーを取り除く効率を最大とするために、従来の付着領域 2 の圧力は 1 0 0 P a 程度にしている。余剰エネルギーを取り除くガスとしては被測定ガスそれ自体でも構わないが、通常は反応性の低い  $N_2$  ガスなどが調整ガスとして別途に導入される。

## 【 0 0 0 7 】

調整ガスには他に金属イオンを減速させるという重要な役目がある。金属イオンを効率よくエミッタ 1 1 から引き出して付着領域 2 へ輸送するためには、少なくとも 1 0 e V 以上の並進エネルギー（飛行速度）が金属イオンに必要となる。一方、正常に付着が行われるためには、金属イオンの並進エネルギーは 1 e V 以下でなければならない。並進エネルギーが高いと、金属イオンが分子と接触しても、付着せずにそのまま反射し脱離してしまう。そこで、高い並進エネルギーによって引出し輸送した金属イオンを付着領域 2 にて雰囲気ガスと多数回衝突させて減速させる。この減速を十分に行うために、付着領域 2 の圧力は 1 0 0 P a 程度が必要となる。

## 【 0 0 0 8 】

付着イオンは質量分析領域 3 に輸送され、Q ポール型質量分析計などの電磁気力を利用した質量分析計 3 1 によって質量ごとに分別されて、その強度が計測される。質量分析計 3 1 は  $1 0^{-3}$  P a 以下の圧力でしか動作できないので、付着領域 2 と質量分析領域 3 の間には圧力差を発生させる隔壁 2 3, 4 1 が設けられている。

## 【 0 0 0 9 】



図 6 は一般的な従来例を示したが、差動排気領域や真空ポンプの有無などで実際の従来例では図 6 の従来例とは部分的に異なっている。その他、各従来例では次のようは特徴的な違いがある。非特許文献 1 では、付着イオンを高速で変化する電界で断続（パルス）化して、ロックインアンプで信号を検出している。また微量の被測定ガスを含んだ調整ガスを付着領域に導入しその圧力は 6 P a 以下としている。この調整ガスには反応ガスを使用し一旦調整ガスと金属イオンを反応させ、この反応物から被測定ガスに金属イオンを転換させている。非特許文献 2 では、金属イオンとして  $K^+$  を使用し、圧力は 2. 4 P a 以上としている。非特許文献 5 では、0. 1 P a の調整ガス（He ガス）と  $5 \times 10^{-3}$  P a の被測定ガスが付着領域に導入している。ただし、内部イオン化方式によるイオントラップ型質量分析計が用いられているため付着領域と質量分析領域は同一であって、金属イオンは高周波電界で振動する過程で被測定ガスに付着し、付着イオンは振動不安定となって検出器へ放出される。

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】

特開平 6 - 1 1 4 8 5 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 1 7 4 4 3 7 号公報

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 3 5 1 5 6 7 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 1 - 3 5 1 5 6 8 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 2 - 1 2 4 2 0 8 号公報

【特許文献 6】

特開 2 0 0 2 - 1 7 0 5 1 8 号公報

【非特許文献 1】

ホッジ (Hodge), 「アナリティカル・ケミストリ (Analytical Chemistry)」, (米国), 1976, vol.48, No.6, P.825

【非特許文献 2】

ボムビック(Bombick), 「アナリティカル・ケミストリ (Analytical Chemistry)」, (米国), 1984, vol.56, No.3, P.396

【非特許文献 3】

藤井, 「アナリティカル・ケミストリ (Analytical Chemistry)」, (米国), 1986, vol.61, No.9, P.1026

【非特許文献 4】

藤井, 「ケミカル・フィジクス・レターズ (Chemical Physics Letters)」, (米国), 1992, vol.191, No.1.2, P.162

【非特許文献 5】

藤井, 「リヤピド・コミュニケーション・イン・マス・スペクトロメトリ (Rapid Communication in Mass Spectrometry)」, (米国), 2000, vol.14, P.1066

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

従来のイオン付着質量分析方法によれば、いずれも、被測定ガスの分子を解離させずにイオン化することができ、被測定ガスの成分同定（定性分析）に関しては高い精度で行うことができた。これは他のイオン化方式の分析方法を凌駕するものであって、科学技術や産業分野からイオン付着質量分析方法に大きな期待がかけられている。

【0 0 1 2】

しかしながら、イオン付着質量分析方法によれば、成分の濃度測定（定量分析）に直接的に関連するものとして次のような問題がある。

【0 0 1 3】

- (1) 信号の安定性および再現性が悪い。
- (2) リニアリティー（線形性）が悪い。すなわち、被測定ガスの濃度と信号強度との間では正しい比例関係が作られない。
- (3) 被測定ガスのみ、すなわち調整ガスを導入しない状態で被測定ガスの測定ができない。

【 0 0 1 4 】

さらにイオン付着質量分析方法によれば、成分の濃度測定（定量分析）に間接的に関連するものとして次のような問題がある。

【 0 0 1 5 】

- (4) 装置サイズが大きく、被測定ガスの装置内での変質が懸念される。
- (5) 複数の真空ポンプが必要で、被測定ガスの安定排気を確保しにくい。
- (6) 質量分析領域にエミッタからの光や蒸発物が侵入し、安定測定を阻害する。

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、上記課題に鑑み、被測定ガスの濃度を正確に測定できる定量分析に適したイオン付着質量分析方法を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るイオン付着質量分析方法は、上記目的を達成するために、次の通り構成される。

【 0 0 1 8 】

第1のイオン付着質量分析方法（請求項1に対応）は、金属イオン発生領域で発生させた正電荷の金属イオンを付着領域で被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを生成し、その後、質量分析領域で付着イオンの質量分析を行う方法である。特徴的な点は、付着領域の圧力を付着領域での金属イオンと付着イオンの自由飛行を可能にする圧力範囲に含まれるように設定し、付着領域に金属イオンの移動を減速させる静電界を形成し、被測定ガスのみを付着領域に導入するようにされることである。

【 0 0 1 9 】

第2のイオン付着質量分析方法（請求項2に対応）は、上記の方法において、好ましくは、付着領域の圧力に係る圧力範囲の上限値は10Paである。

【 0 0 2 0 】

第3のイオン付着質量分析方法（請求項3に対応）は、上記の方法において、好ましくは、付着領域で移動する金属イオンは1eVを超えない並進エネルギーを

有する。

【 0 0 2 1 】

第4のイオン付着質量分析方法（請求項4に対応）は、上記の方法において、好ましくは、金属イオン発生領域と付着領域の間に隔壁を設け、金属イオン発生領域の圧力を付着領域の圧力よりも低くすることで特徴づけられる。

【 0 0 2 2 】

第5のイオン付着質量分析方法（請求項5に対応）は、上記の方法において、好ましくは、金属イオン付着領域と質量分析領域を真空環境として共通にすることで特徴づけられる。

【 0 0 2 3 】

第6のイオン付着質量分析方法（請求項6に対応）は、上記の方法において、好ましくは、着領域でのイオン移動路は曲線路として形成される。

【 0 0 2 4 】

第7のイオン付着質量分析方法（請求項7に対応）は、上記の方法において、好ましくは、金属イオン発生領域、付着領域、質量分析領域のすべてを共通の1台の真空ポンプで排気することで特徴づけられる。

【 0 0 2 5 】

【作用】

まず前述した問題点の理由を説明する。（1）安定性・再現性および（2）リニアリティーの問題点は、付着領域の圧力が従来方法では100Paであることがその原因となっている。100Paの圧力であれば、 $Li^+$ が雰囲気ガス分子と衝突せずに自由に飛行できる平均距離（平均自由行程）はわずか0.1mm程度である。つまり、 $Li^+$ が10mm進む時、雰囲気ガスの分子とは100回も衝突することになる。この多数回の衝突が余剰エネルギーの除去と減速に役立っているのであるが、一方、これによって金属イオンのスムーズな進行が妨げている。すなわち、金属イオンは雰囲気ガス分子との衝突により減速され、ジクザクに進むことになる。このような状態では金属イオンは電界の電気力線の沿った動きしかできないので、静電レンズによる金属イオンの制御は難しくなる。さらに低速状態ではイオン同士が接近している時間が長くなるので、互いの電気斥力によ

って金属イオンの散乱（空間電荷効果）が発生する。これらの問題は付着イオンについても同様である。

【 0 0 2 6 】

上記のような状態では、信号強度は圧力・成分・ガスの流れなどにより大きく変動する。特に空間電荷は極めて不安定なもので、信号強度の安定性・再現性が大きく阻害される。またイオンの存在自体がこれらに影響することからリニアリティーが確保できなくなる。さらに、これらの影響は分子の質量にも依存するので、信号に不安定な質量依存性が乗ることになる。実際に、解離の問題はあるものの安定性・再現性やリニアリティーは優れている電子衝撃型イオン化法では、雰囲気圧力は  $10^{-3}$  Pa 以下となっている。

【 0 0 2 7 】

（３）調整ガス、（４）装置サイズ、（５）ポンプ数量の問題点もこの 1 0 0 Pa から波及している。被測定ガスの圧力が 1 0 0 Pa より低い場合、原理的に調整ガスなしに被測定ガスのみを直接導入することはできない。1 0 0 Pa の付着領域と  $10^{-3}$  Pa 以下の質量分析領域を接続し、しかも隔壁の孔として付着イオンの輸送を大きく阻害しない程度の口径を確保するためには、大きな真空ポンプを複数用意する必要がある。必然的に装置も大きくなる。

【 0 0 2 8 】

以上の理由を考慮し、本願発明では、イオン質量分析装置による定量分析に係る諸問題を解決するため、付着領域の圧力を所定のレベルに低くする。すなわち、付着領域の圧力を金属イオン等の自由飛行を可能にする圧力範囲とし、例えば 1 0 Pa 以下にする。付着領域の圧力を 1 0 Pa 以下にすることにより、イオンは雰囲気ガスと衝突せずに進行し、空間電荷効果も発生しないので、自由飛行ができるようになる。静電レンズによる加速・減速・集束などの高精度な制御も可能となる。また圧力差が小さくなるので、真空ポンプの数も少なくできるようになる。被測定ガスの圧力が付着領域より高い限り、被測定ガスのみを測定できるようになる。

【 0 0 2 9 】

他方、付着領域の圧力が下がると、余剰エネルギーの除去と金属イオンの減速の

効果が弱くなる。低減の割合は余剰エネルギーに関してはほぼ圧力に比例する程度であるが、減速に関しては圧力の指数関数に比例して激減するので致命的な問題となる。

## 【0030】

そこで、付着領域に進行方向と逆向き力が発生するような静電界を形成して、金属イオンを電気力で減速させる。圧力が低くて金属イオンが自由飛行できる状態では、静電レンズによる制御が高精度に行えるので、必要な場所にて効率的に、しかも散乱を発生させずに金属イオン減速させて、その後加速・集束させる。イオンの移動について自由度が高められる。

## 【0031】

なお、非特許文献1では既に付着領域の圧力を6 Pa以下とする内容が開示されているが、高速変化の電界を使った同期検波方式のため、質量依存性が影響した相対信号しか得られない。また反応性の調整ガスを使用しているため、被測定ガスによる反応・変質の可能性が高い。非特許文献2では2.4 Paのデータもあるが、金属イオンとして直径・質量が大きな $K^+$ を使用しているため、十分な自由飛行はしていない。非特許文献5でも0.1 Paとしているが、イオントラップ型質量分析計のため、高周波電界により同じく質量依存性が影響した相対信号となっており、また正常動作のために調整ガス（Heガス）も必須となっている。

## 【0032】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて説明する。

## 【0033】

実施形態で説明される構成、形状、大きさおよび配置関係については本発明が理解・実施できる程度に概略的に示したものにすぎず、また数値については例示にすぎない。従って本発明は、以下に説明される実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示される技術的思想の範囲を逸脱しない限り様々な形態に変更することができる。

## 【0034】

図 1 は本発明の第 1 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。図 1 において、図 6 で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付している。

【 0 0 3 5 】

図 1 に示したイオン付着質量分析装置において、1 は金属イオン発生領域、2 は付着領域、3 は質量分析領域である。金属イオン発生領域 1 にはエミッタ 1 1 が配置され、エミッタ 1 1 の後側にリペラ 1 2、エミッタ 1 1 の前側に引出し電極 1 3 が配置されている。金属イオン発生領域 1 と付着領域 2 は真空環境が共通の空間となるように形成されている。付着領域 2 において、筒形状の静電レンズ 2 6 が配置されている。静電レンズ 2 6 の内側空間にイオン移動路が形成される。付着領域 2 に対して被測定ガス（試料ガス）の導入機構 2 1 が設けられる。導入機構 2 1 によって被測定ガスは付着領域 2 内の静電レンズ 2 6 の入口側の箇所に導入される。付着領域 2 には圧力計 2 5 が付設され、内部圧力が測定される。付着領域 2 と質量分析領域 3 の間には、中央に孔 2 3 a が形成された隔壁 2 3 が設けられる。質量分析領域 3 には質量分析計 3 1 が配置される。上記のイオン付着質量分析装置では、付着領域 2 の容器部分と質量分析領域 3 の容器部分のそれぞれに真空ポンプ 2 4、3 2 が設けられている。

【 0 0 3 6 】

なお図 1 で、エミッタ 1 1、リペラ 1 2、引出し電極 1 3、静電レンズ 2 6 のそれぞれに対して所要の電流あるいは電圧を与える電源系、あるいは制御系の図示は省略されている。

【 0 0 3 7 】

金属イオン発生領域 1 には引出し電極 1 3 により、また付着領域 2 には静電レンズ 2 6 により、それぞれ静電界が形成されている。金属イオン発生領域 1 と付着領域 2 は真真空的に共通となっている。導入機構 2 1 によって調整ガスを加えずに被測定ガスのみが付着領域 2 に導入され、そこでの圧力は 1 P a 程度となっている。金属イオンとしては例えば  $\text{Li}^+$  が使用されている。 $\text{Li}^+$  の 1 P a での平均自由行程は 1 0 m m 程度であり、金属イオン発生領域 1 と付着領域 2 の代表的寸法は数十 m m 程度なので、 $\text{Li}^+$  は平均で数回衝突するのみとなり、十分な自

由飛行を行っていると言える。

【0038】

上記のごとく金属イオン発生領域1と付着領域2ではイオンの移動に関して自由飛行が行われるので、金属イオンおよび付着イオンは静電界により確実に制御される。引出し電極13によりエミッタ11から効率良く引き出された金属イオンは、静電レンズ26により軸上付近に集束されつつ1 e V以下まで減速される。並進エネルギーが低くなった金属イオンは被測定ガスの分子に効率良く付着し、付着イオンが形成される。

【0039】

その後、付着イオンは再び加速・集束され、質量分析領域3に輸送される。質量分析領域3は $10^{-3}$  Paであるが、付着領域2の圧力が低いので、従来の作動排気領域はなく、付着イオンが通過する隔壁23の孔の口径も大きめとなっている。これらにより、付着イオンは質量分析領域3へ効率良く輸送される。

【0040】

上記の第1実施形態のイオン付着質量分析方法を従来例と比較すると、付着領域2の圧力が低いので、余剰エネルギーの除去効率は低い、イオンの集束・輸送効率などの点では勝っている、感度の面では大差がない。加えて第1実施形態によるイオン付着質量分析方法では、自由飛行の寄与で信号の安定性・再現性、リニアリティーが大幅に改善される。また真空ポンプの数が減り、装置サイズが小さくなるので、被測定領域との距離を短くでき、あるいは直結とすることができ、サンプリングによる問題を低減できる。被測定ガスが1 Pa以上の圧力さえあれば、調整ガスなしに被測定ガスのみを測定することができる。

【0041】

次に図2を参照して本発明の第2実施形態を説明する。図2は本発明の第2実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。図2において、図1で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第2実施形態の特徴的な構成が説明される。

【0042】



第2実施形態では、金属イオン発生領域1と付着領域2との間の隔壁14が設けられ、金属イオン発生領域1と付着領域2は異なる領域として形成され、隔壁14の中央の孔14aを通してつながっている。真空ポンプ15が金属イオン発生領域1の容器部分に付設される。その他の構成については、第1実施形態と同じである。

## 【0043】

第2実施形態では、金属イオン発生領域1と付着領域2の間に隔壁14が追加され、金属イオン発生領域1から真空排気を行う。エミッタ11の表面は電源系からの通電作用によって高温となっているので、被測定ガスとの反応により発生する金属イオンの量の変動し、定量分析にとって不具合が生じるおそれがある。そこで本実施形態では、1Paの圧力に設定される付着領域2に対して、金属イオン発生領域1の圧力を、隔壁14と真空ポンプ15の寄与によって $10^{-3}$ Paとする。これにより、反応性の高い被測定ガスであっても金属イオン量の変動を極めて少なくすることができる。

## 【0044】

なお金属イオンは隔壁14の孔14aを通過しなければならないが、引出し電極13の引出し効果で大きな損失とはならない。付着領域2を直接排気する真空ポンプがなく、被測定ガスは2つの隔壁14、23の孔14a、23aから排気されることになる。このことが測定目的から問題となる場合には、別の真空ポンプを付着領域2に設置することもできる。

## 【0045】

次に図3を参照して本発明の第3実施形態を説明する。図3は本発明の第3実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。図3において、図1および図2で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では第3実施形態の特徴的な構成が説明される。

## 【0046】

第3実施形態では、2つの隔壁14、23を利用して付着領域2が孤立した室として形成され、かつ金属イオン発生領域1と質量分析領域3がつながり1つの

共通の空間として形成される。金属イオン発生領域 1 と質量分析領域 3 の共通空間に対して上記真空ポンプ 3 2 が設けられる。その他の構成は、第 1 および第 2 の実施形態と同じである。

## 【 0 0 4 7 】

上記のごとく、金属イオン発生領域 1 と質量分析領域 3 が真真空的に共通となっており、真空ポンプ 3 2 が 1 台のみ設けられる構成となっている。この実施形態によれば、1 P a の圧力の付着領域 2 に対して、金属イオン発生領域 1 と質量分析領域 3 の圧力が共に  $10^{-3}$  P a になるように設定される。これにより金属イオン量の安定化と共に、ポンプの数量が減らすことができる。

## 【 0 0 4 8 】

次に図 4 を参照して本発明の第 4 実施形態を説明する。図 4 は本発明の第 4 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。第 4 実施形態は第 3 実施形態の変形例である。図 4 において、上記各実施形態で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では、第 4 実施形態の特徴的な構成が説明される。

## 【 0 0 4 9 】

第 4 実施形態の構成では、第 3 実施形態に比較して、金属イオン発生領域 1 と質量分析領域 3 が、付着領域 2 を形成する室部分を基準にして、直角方向の位置関係で配置され、付着領域 2 内に設けられる静電レンズ 2 6 が、90 度曲がるように曲線的な形態で形成されている。静電レンズ 2 6 内のイオン移動路は 90 度曲がった曲線路として形成される。付着領域 2 の室を形成する隔壁 1 4, 2 3 は直交する位置関係で配置されている。その他の構成については第 3 実施形態と同じである。

## 【 0 0 5 0 】

イオン付着質量分析装置において高精度の測定を行う場合には、エミッタ 1 1 から放射される光や蒸発物が質量分析計 3 1 に入り込んで問題となる場合がある。そこで本実施形態の構成によれば、付着領域 2 において、金属イオン・付着イオンは曲線的形態を有する静電レンズ 2 6 の静電界によりカーブして正常な計測

が行えるが、電荷のない光・蒸発物は直進するので、質量分析計に入り込むことを防止することが可能となる。なお自由飛行しているイオンは、適当な静電界によって容易にカーブさせることができる。

#### 【 0 0 5 1 】

次に図 5 を参照して本発明の第 5 実施形態を説明する。図 5 は本発明の第 5 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。第 5 実施形態は第 3 実施形態の更なる変形例である。図 5 において、上記各実施形態で説明した要素と実質的に同一の要素には同一の符号を付し、その詳細な説明は省略する。以下では、第 5 実施形態の特徴的な構成が説明される。

#### 【 0 0 5 2 】

第 5 実施形態の構成では、第 3 実施形態に比較して、金属イオン発生領域 1 と質量分析領域 3 が平行な位置関係にて配置され、その結果、隔壁 1 4 , 2 3 は共通の隔壁として形成され、付着領域 2 に配置される静電レンズ 2 6 は孔 1 4 a から孔 2 3 a へ 1 8 0 度曲がるように曲線的形態を有するように構成されている。静電レンズ 2 6 の内のイオン移動路は 1 8 0 度曲がった曲線路として形成される。その他の構成は、第 3 実施形態の構成と同じである。第 5 実施形態によれば、装置の小型化をより達成される。

#### 【 0 0 5 3 】

上記の各実施形態の構成は以下のように変更することが可能である。

#### 【 0 0 5 4 】

付着領域の圧力は平均自由行程が約 1 0 m m の 1 P a としたが、金属イオンおよび付着イオンが自由飛行する条件であれば良い。厳密には、雰囲気ガスの並進エネルギーは 0 . 0 4 e V であって、減速した金属イオンと比べても大きな差があるので、1 0 回程度の衝突では実質的な自由飛行となる。また雰囲気ガスと衝突せずに飛行できる距離は分布を持っており、全数の 1 % は平均自由行程の約 5 倍となっている。そこで、付着領域の代表的寸法を 5 0 m m とやや大きめに見積もって、付着領域の圧力を平均自由行程が約 1 m m の 1 0 P a としても 1 % のイオンが自由飛行することになる。従って実用的観点から 2 桁以内の感度低下の範囲

として、本発明が適用できる圧力は最大 1 0 P a とみなすことができる。ちなみに、従来の装置の構成では付着領域の圧力を通常の 1 0 0 P a から 1 0 P a に低下させると、信号強度は 1 / 1 0 0 となることが知られている。

#### 【 0 0 5 5 】

金属イオンとして  $\text{Li}^+$  を使用したが、これに限定されず、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Al}^+$ 、 $\text{Ga}^+$ 、 $\text{In}^+$  などに適用できる。また質量分析計としては Q ポール型質量分析計を使用したか、これに限定されず外部イオン化方式によるイオントラップ型質量分析計、磁場セクター型質量分析計、TOF（飛行時間）型質量分析計、ICR（イオンサイクロトロンレゾナンス）型質量分析計も使用することができる。

#### 【 0 0 5 6 】

被測定ガスとしては最初からガス状のもの以外に、本来は固体や液体であっても何らかの手段でガス状になっていれば良い。また本装置を他の成分分離装置、例えばガスクロマトグラフや液体クロマトグラフに接続して、ガスクロマトグラフ／質量分析装置（GC/MS）、液体クロマト／質量分析装置（LC/MS）とすることもできる。

#### 【 0 0 5 7 】

##### 【発明の効果】

以上の説明で明らかなように本発明によれば、イオン付着質量分析方法で、付着領域の圧力を付着領域での金属イオンと付着イオンの自由飛行を可能にする圧力範囲に含まれるように設定し、付着領域に金属イオンの移動を減速させる静電界を形成し、被測定ガスのみを付着領域に導入するようにしたため、被測定ガスの濃度を正確に測定でき、定量分析を最適である。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の第 1 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

##### 【図 2】

本発明の第 2 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部

構造を概略的に示す縦断面図である。

【図 3】

本発明の第 3 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

【図 4】

本発明の第 4 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

【図 5】

本発明の第 5 実施形態に係るイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

【図 6】

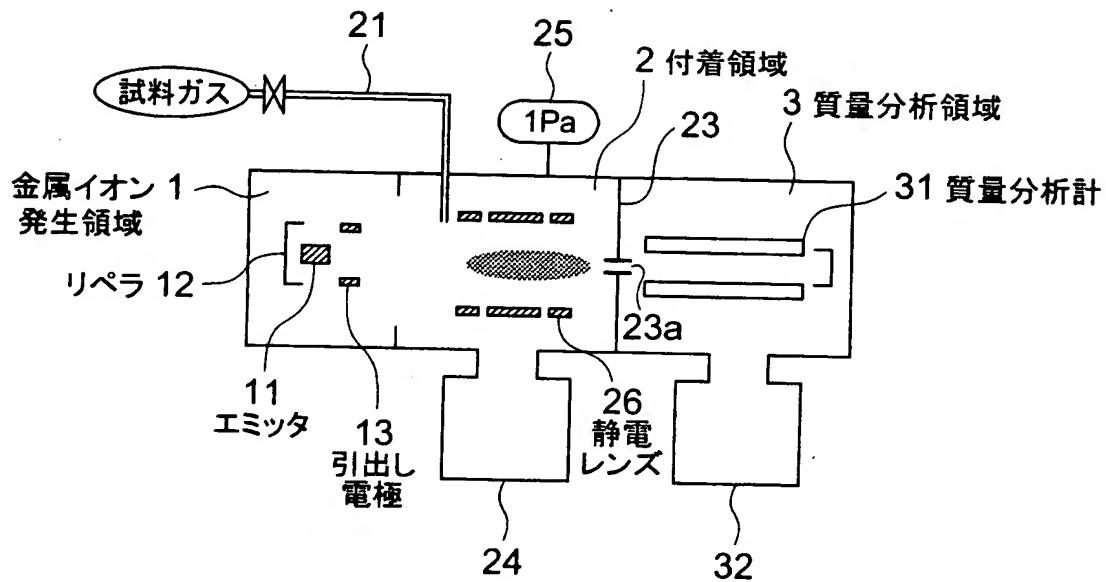
従来のイオン付着質量分析方法が実施される装置の内部構造を概略的に示す縦断面図である。

【符号の説明】

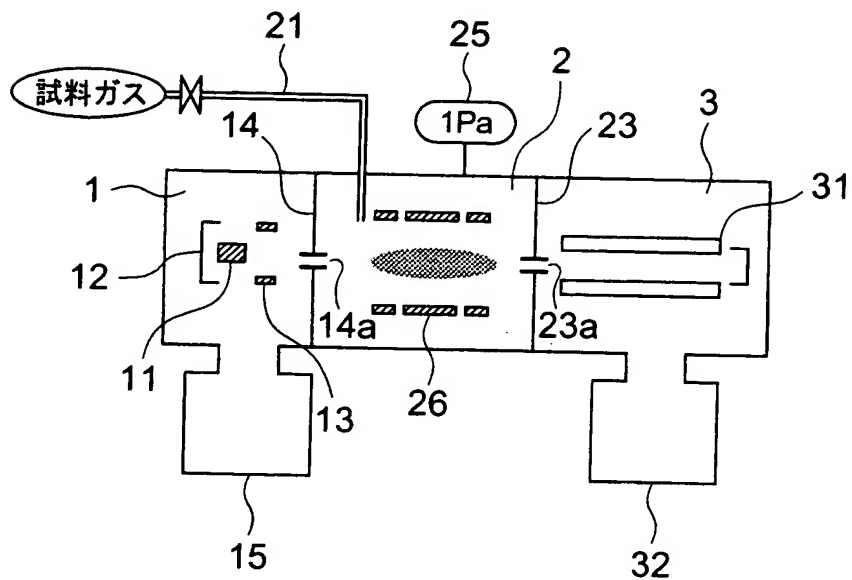
1	金属イオン発生領域
2	付着領域
3	質量分析領域
4	差動排気領域
1 1	エミッタ
1 2	リペラ
1 3	引出し電極
2 1	被測定ガスの導入機構
2 5	圧力計
2 6	静電レンズ
3 1	質量分析計

【書類名】 図面

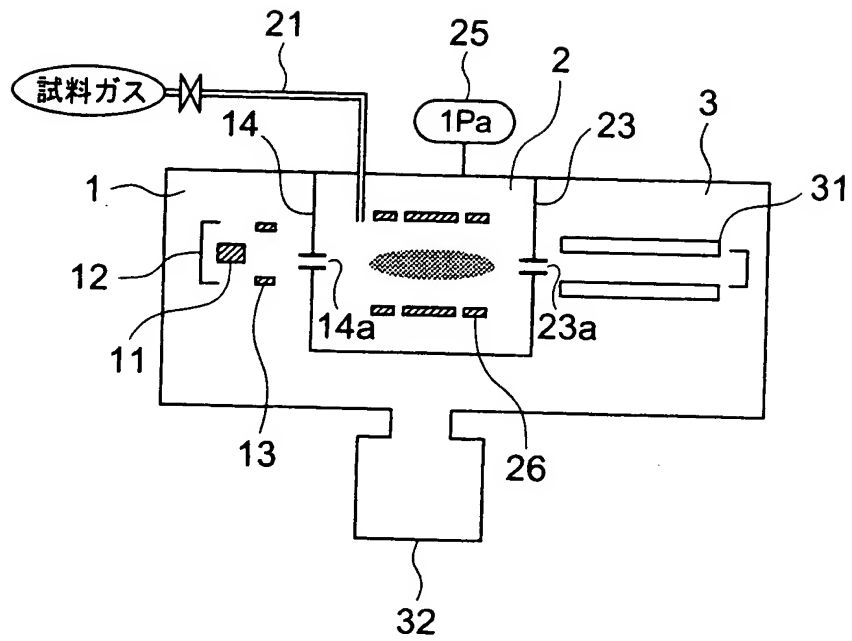
【図 1】



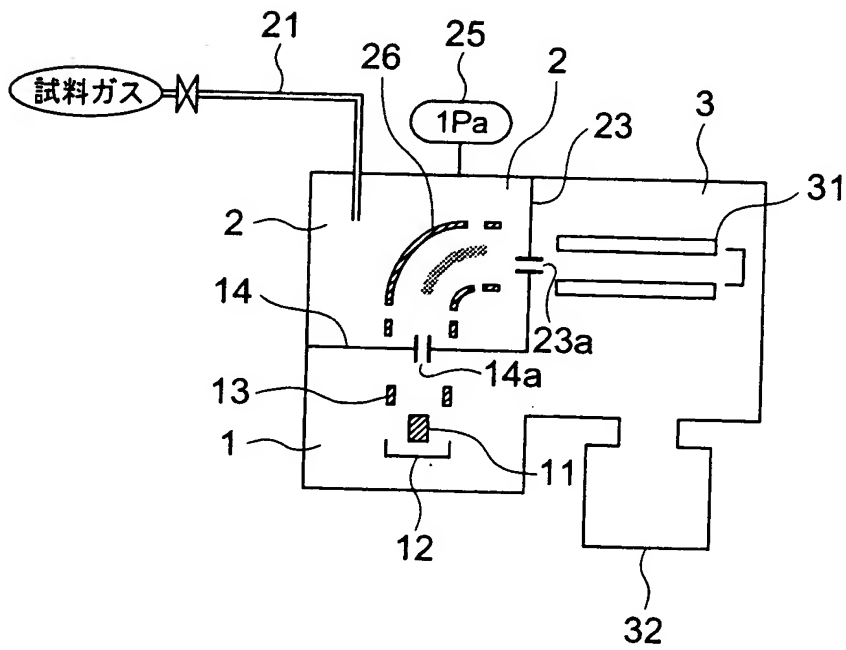
【図 2】



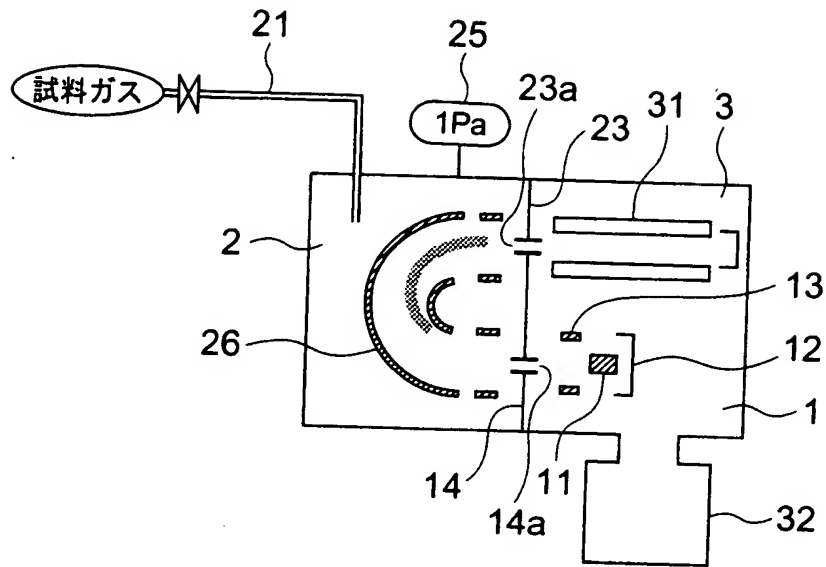
【図 3】



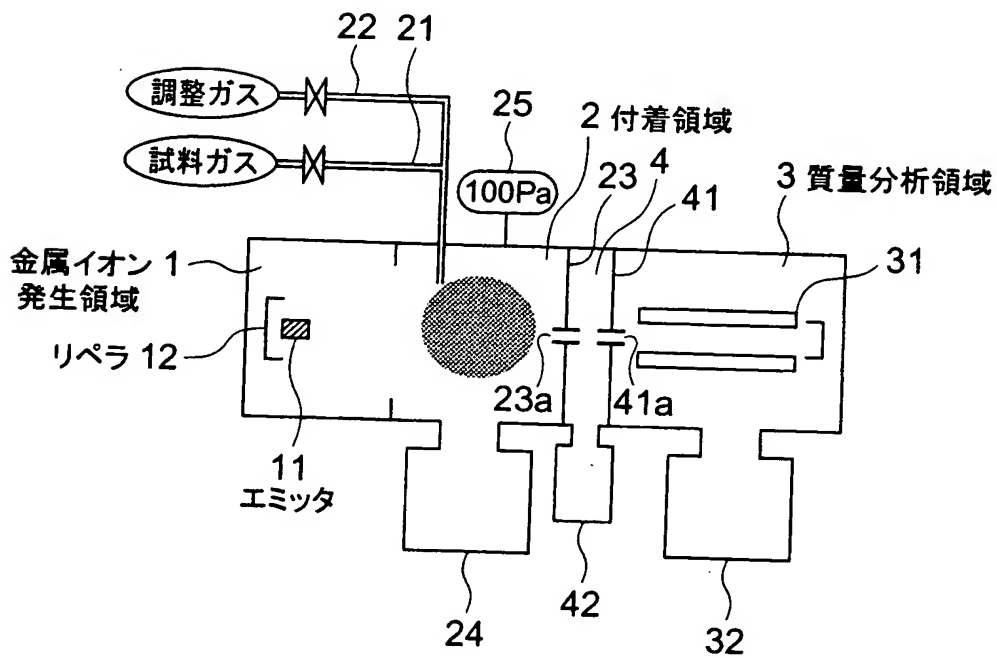
【図 4】



【図5】



【図6】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 被測定ガスの濃度を正確に測定できる定量分析に適したイオン付着質量分析方法を提供する。

【解決手段】 このイオン付着質量分析方法は、金属イオン発生領域 1 で発生させた正電荷の金属イオンを付着領域 2 で被測定ガスの分子に付着させて付着イオンを生成し、その後、質量分析領域 3 で付着イオンの質量分析を行う方法である。さらに付着領域の圧力を付着領域での金属イオンと付着イオンの自由飛行を可能にする圧力範囲に含まれるように設定し、付着領域に金属イオンの移動を減速させる静電界を形成し、被測定ガスのみを付着領域に導入する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000227294]

1. 変更年月日

1995年11月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都府中市四谷5丁目8番1号

氏 名

アネルバ株式会社